

Process for producing polyamide-12 powder with high melting point

Publication number: EP1571173 (A1)

Publication date: 2005-09-07

Inventor(s): LOYEN KARINE [FR]; SENFF HOLGER [FR]; PAULY FRANCOIS-XAVIER [FR]

Applicant(s): ARKEMA [FR]

Classification:

- international: B29C67/00; C08G69/14; C08G69/16; C08G69/18; C08K3/04; C08K3/22; C08K7/00; C08L77/02; B29C67/00; C08G69/00; C08K3/00; C08K7/00; C08L77/00; (IPC1-7): C08G69/14; B29C67/00; C08G69/16; C08J3/14; C08K3/36; C08K5/20

- European: C08G69/18; B29C67/00L4D; C08G69/14; C08G69/16; Y01N6/00

Application number: EP20050290448 20050228

Priority number(s): FR20040002125 20040302

Also published as:

- EP1571173 (B1)
- MXPA05002422 (A)
- KR20060076759 (A)
- KR20060043341 (A)
- JP2005248180 (A)

more >>

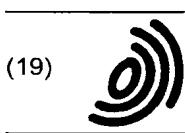
Cited documents:

- EP0192515 (A1)
- EP0303530 (A1)
- EP0911142 (A1)

Abstract of EP 1571173 (A1)

Method for preparing polyamide-12 powder (A) by anionic polymerization of lauryl lactam (I) dissolved in a solvent in which (A) is insoluble. - Method for preparing polyamide-12 powder (A) by anionic polymerization of lauryl lactam (I) dissolved in a solvent in which (A) is insoluble. Polymerization is done in presence of (a) a catalyst or activator (II); (b) a finely divided organic or inorganic filler (III), at not over 1.5 g per kg of (I), and (c) amide R1NHCOR2 (IV), at 0.001-0.03 mole per kg (I). - R1 = aryl, alkyl, cycloalkyl, R3CONH or R3O; - R2 and R3 = alkyl, aryl or cycloalkyl - .

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 571 173 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
07.09.2005 Bulletin 2005/36

(51) Int Cl.7: **C08G 69/14, C08G 69/16,
C08K 3/36, C08K 5/20,
C08J 3/14, B29C 67/00**

(21) Numéro de dépôt: **05290448.9**(22) Date de dépôt: **28.02.2005**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
 Etats d'extension désignés:
AL BA HR LV MK YU

- Senff, Holger
27470 Serquigny (FR)
- Pauly, François-Xavier
27110 Le Neubourg (FR)

(30) Priorité: **02.03.2004 FR 0402125**

(74) Mandataire: **Neel, Henry
ARKEMA
Département Propriété Industrielle
4-8, cours Michelet,
La Défense 10
92091 Paris La Défense Cedex (FR)**

(71) Demandeur: **Arkema
92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeurs:

- Loyen, Karine
27500 Pont-Audemer (FR)

(54) Procédé de fabrication de poudre de polyamide-12 à point de fusion élevé

(57) La présente invention concerne un procédé de préparation de poudre de polyamide 12 par polymérisation anionique de lauryllactame en solution dans un solvant dudit lactame, la poudre de polyamide 12 étant insoluble dans ce solvant, ladite polymérisation se faisant :

dans laquelle R1 peut être remplacé par un radical R3-CO-NH- ou R3-O- et dans laquelle R1, R2, R3 désignent un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle , la proportion de ce composé étant comprise entre 0,001 mol et 0,030 mol pour 1000 g de lauryllactame.

- en présence d'un catalyseur et d'un activateur ;
- en présence d'une charge organique ou minérale finement divisée, la proportion de cette charge étant inférieure ou égale à 1,5 g pour 1000g de lauryllactame ; et
- en présence d'un amide de formule R1-NH-CO-R2

Elle concerne de plus l'utilisation de cette poudre et un procédé de fabrication d'objets avec cette poudre.

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de préparation de poudre de polyamide 12 à point de fusion élevé. Il s'agit d'une synthèse de type anionique à partir de lauryllactame. Les poudres obtenues ont un diamètre compris entre 15 µm et 100 µm et une température de fusion d'au moins 180°C. Ces poudres de polyamide 12 sont utiles dans de nombreux usages et en particulier dans la technologie d'agglomération de poudres de polyamide par fusion provoquée par un rayonnement tel que par exemple un faisceau laser (laser sintering), un rayonnement infrarouge ou un rayonnement UV (UV curing).

[0002] La technologie d'agglomération de poudres de polyamide sous faisceau laser sert à fabriquer des objets en trois dimensions tels que des prototypes et des modèles. On dépose une fine couche de poudre de polyamide sur une plaque horizontale maintenue dans une enceinte chauffée à une température située entre la température de cristallisation Tc et la température de fusion Tf de la poudre de polyamide. Le laser agglomère des particules de poudre en différents points de la couche de poudre selon une géométrie correspondant à l'objet, par exemple à l'aide d'un ordinateur ayant en mémoire la forme de l'objet et restituant cette dernière sous forme de tranches. Ensuite, on abaisse la plaque horizontale d'une valeur correspondant à l'épaisseur d'une couche de poudre (par exemple entre 0,05 et 2mm et généralement de l'ordre de 0,1mm) puis on dépose une nouvelle couche de poudre et le laser agglomère des particules de poudre selon une géométrie correspondant à cette nouvelle tranche de l'objet et ainsi de suite. La procédure est répétée jusqu'à ce que l'on ait fabriqué tout l'objet. On obtient un bloc de poudre contenant à l'intérieur l'objet. Les parties qui n'ont pas été agglomérées sont donc restées à l'état de poudre. Ensuite on refroidit doucement l'ensemble et l'objet se solidifie dès que sa température descend en dessous de la température de cristallisation Tc. Après complet refroidissement, on sépare l'objet de la poudre qui peut être réutilisée pour une autre opération.

[0003] Il est recommandé que la poudre ait un écart Tf - Tc le plus grand possible afin d'éviter les phénomènes de déformation (ou "curling") lors de la fabrication. En effet au temps t_0 , immédiatement après l'action du faisceau laser, la température de l'échantillon est supérieure à la température de cristallisation (Tc) de la poudre mais l'apport d'une nouvelle couche de poudre plus froide fait chuter rapidement la température de la pièce en dessous de Tc et entraîne des déformations.

[0004] Par ailleurs, une enthalpie de fusion (ΔH_f) la plus élevée possible est requise afin d'obtenir une bonne définition géométrique des pièces fabriquées. En effet, si cette dernière est trop faible, l'énergie amenée par le laser est suffisante pour friter par conduction thermique les particules de poudre proches des parois en construction et ainsi la précision géométrique de la pièce n'est plus satisfaisante.

[0005] Il est clair que tout ce qui vient d'être expliqué pour l'agglomération de poudres de polyamide sous faisceau laser est valable quelque soit le rayonnement qui provoque la fusion.

[0006] Le brevet US 6245281 décrit l'utilisation de poudres de polyamide 12 (PA 12) dans la technologie d'agglomération de poudres sous faisceau laser. Ces poudres sont telles que leur Tf est comprise entre 185 et 189°C, leur Tc est comprise entre 138 et 143°C et leur ΔH_f vaut 112 ± 17 J/g. Ces poudres sont fabriquées selon le procédé décrit dans le brevet DE 2906647 (= US 4334056). Dans ce dernier, on fabrique d'abord du PA 12, on le dissout dans l'éthanol entre 130 et 150°C, puis on refroidit doucement en dessous de 125°C sous agitation. Le PA 12 précipite sous forme de poudre.

[0007] Le brevet EP 192 515 décrit la polymérisation anionique d'un lactame dans un réacteur agité dans un solvant en présence d'un N,N'- alkylène bis amide et d'une charge organique ou minérale (par exemple la silice en poudre). La proportion de silice est de 1,7 à 17 g pour 1000 g de lauryllactame. La réaction s'effectue entre 100 et 120°C. La poudre de polyamide 12 est recueillie par décantation dans le fond du réacteur. On obtient une poudre de polyamide 12 dont la température de fusion est $177 \pm 1^\circ\text{C}$. Cette température est insuffisante pour l'application dans la fabrication d'objets par les procédés d'agglomération cités plus haut.

[0008] On a maintenant découvert qu'en ramenant la proportion de la charge organique ou minérale inférieure ou égale à 1,5g pour 1000 g de lauryllactame, la quantité d'amide de formule R1-NH-CO-R2 dans laquelle R1 peut être remplacé par un radical R3-CO-NH- ou R3-O- et dans laquelle R1, R2 et R3 désignent un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle (de préférence, l'amide est le N,N'- alkylène bis amide) étant inférieure à 0,030 mol pour 1000 g de lauryllactame, on obtenait une poudre de polyamide 12 dont la température de fusion est d'au moins 180°C. Avantageusement, la proportion de la charge organique ou minérale est comprise entre 0,05 et 1,5g pour 1000 g de lauryllactame. Préférentiellement, elle est comprise entre 0,2 et 1,5g pour 1000 g de lauryllactame, voire encore plus avantageusement entre 0,35 et 1,3g pour 1000 g de lauryllactame, voire encore plus préférentiellement entre 0,35 et 0,9g pour 1000 g de lauryllactame.

[0009] Il est avantageux aussi que la polymérisation soit initiée à une température à laquelle le solvant est en état de sursaturation en lactame.

[0010] La présente invention concerne un procédé de préparation de poudre de polyamide 12 par polymérisation anionique de lauryllactame en solution dans un solvant dudit lactame, la poudre de polyamide 12 étant insoluble dans ce solvant, ladite polymérisation se faisant :

- en présence d'un catalyseur et d'un activateur ;
- en présence d'une charge organique ou minérale finement divisée, la proportion de cette charge étant inférieure ou égale à 1,5g pour 1000 g de lauryllactame ; et
- en présence d'un amide de formule R1-NH-CO-R2 dans laquelle R1 peut être remplacé par un radical R3-CO-NH- ou R3-O- et dans laquelle R1, R2 et R3 désignent un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle, la proportion de ce composé étant comprise entre 0,001 mol et 0,030 mol pour 1000 g de lauryllactame.

5 [0011] Selon un mode de réalisation, la charge organique ou minérale finement divisée est la silice.

[0012] Selon un mode de réalisation, la proportion de la charge organique ou minérale finement divisée est comprise entre 0,05 et 1,5 g pour 1000 g de lauryllactame. Elle peut également être comprise entre 0,2 et 1,5 g pour 1000 g de lauryllactame voire entre 0,35 et 1,3g pour 1000 g de lauryllactame, voire encore entre 0,35 et 0,9 g pour 1000 g de lauryllactame.

[0013] Selon un mode de réalisation, l'amide est choisi parmi l'éthylène bis stéaramide (EBS) et l'éthylène bis oléamide (EBO).

10 [0014] Selon un mode de réalisation, la proportion d'amide est comprise entre 0,002 mol et 0,022 mol pour 1000 g de lauryllactame voire entre 0,005 mol et 0,020 mol pour 1000 g de lauryllactame.

[0015] Selon un mode de réalisation, la polymérisation est initiée à une température à laquelle le solvant est en état de sursaturation en lactame.

15 [0016] Selon un mode de réalisation, la polymérisation est réalisée en présence de pigments de coloration, de TiO₂, de fibre de verre, de fibre de carbone, de nano-charge, de nano-argile, de nano-tube de carbone, de pigments pour l'absorption infra rouge, de noir de carbone, de charge minérale ou d'additif anti-feu.

[0017] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'objets en polyamide 12 par agglomération de poudres par fusion provoquée par un rayonnement, les poudres ayant été obtenues selon le procédé décrit précédemment.

20 [0018] Elle est de plus relative à l'utilisation de poudre de PA 12 obtenue par le procédé de préparation décrit plus haut pour fabriquer des objets.

[0019] La température de fusion de la poudre de polyamide 12 est d'au moins 180°C, avantageusement de 183 +/- 1°C (température de première chauffe mesurée par DSC, abréviation de Differential Scanning Calorimetry, suivant la norme ISO11357 à 20°C/min). L'enthalpie de fusion (1^{ère} chauffe) est de l'ordre de 114 +/- 4J/g. La température de cristallisation est de l'ordre de 135 +/- 1°C. Les particules de poudre ont une taille moyenne comprise entre 15 et 100µm, avantageusement entre 25 et 60 µm.

[0020] Le procédé peut être effectué dans un réacteur agité muni d'un dispositif de chauffage par une double enveloppe ou un serpentin, d'un système de vidange tel qu'une vanne de fond et d'un dispositif d'introduction des réactifs balayé à l'azote sec. On peut opérer en continu ou en discontinu (batch).

25 [0021] Ce procédé présente de nombreux avantages. La poudre est obtenue directement sans étape supplémentaire de retraitement ou de dissolution/précipitation. La taille des particules de poudre est ajustable par les paramètres du procédé et la répartition granulométrique étroite permet l'élimination des phénomènes de poussières lors de la mise en oeuvre de la poudre.

La flexibilité du procédé Orgasol décrit dans le brevet EP192515 est conservée, ce qui est un autre avantage : d'une part la taille moyenne de la poudre peut être ajustée par les paramètres classiques du procédé décrits dans le brevet EP192515 (voir tableau 1) ; d'autre part, les masses moléculaires peuvent être ajustées tout en conservant la répartition granulométrique et le point de fusion élevé pour l'application (voir tableau 2)

30 [0022] Un autre avantage de ce procédé direct est qu'il permet d'introduire dans la masse des additifs qui contribueront à améliorer les propriétés applicatives de la poudre. On peut citer par exemple des pigments pour la coloration, du TiO₂, des charges ou des pigments pour l'absorption infra rouge, le noir de carbone, des charges minérales pour diminuer les contraintes internes et des additifs anti-feu. On peut aussi rajouter des additifs permettant d'améliorer les propriétés mécaniques (contrainte à la rupture et allongement à la rupture) des pièces obtenues par fusion. Ces charges sont par exemple des fibres de verre, des fibres de carbone, des nano-charges, des nano-argiles et des nano-tubes de carbone. L'introduction de ces charges au moment de la synthèse permet d'améliorer leur dispersion et leur efficacité. La répartition granulométrique très étroite de ces poudres favorise leur utilisation pour la fabrication de pièces par agglomération sous rayonnement (Infra rouge, UV curing, ...) parce qu'elle conduit à une définition des pièces très fine, et qu'elle diminue les problèmes de formation de poussières lors de la mise en oeuvre de la poudre. De plus, la masse moléculaire du polymère n'augmente pas, pas même après une exposition longue à des températures proches et inférieures à la température de fusion de la poudre (voir tableau 3 ci-dessous). Ceci implique que la poudre peut être recyclée un grand nombre de fois sans modification de son comportement lors de la fabrication de pièces par agglomération sous rayonnement, les propriétés desdites pièces ne variant pas également au cours du process. En outre, ce procédé permet la fabrication d'objet par agglomération de poudre ayant de bonnes propriétés mécaniques (voir tableau 2 ci-dessous).

[0023] La présente invention concerne aussi un procédé de fabrication d'objets en polyamide 12 par agglomération de poudre par fusion en utilisant un rayonnement, la poudre de PA12 ayant été obtenue préalablement selon le procédé cité plus haut. A titre d'exemple de rayonnement, on peut citer celui fourni par un faisceau laser (le procédé s'appelle alors "laser sintering"). On peut encore citer le procédé dans lequel un masque est disposé entre la couche de poudre et la source du rayonnement, les particules de poudre protégées du rayonnement par le masque ne s'agglomèrent pas.

5 **[0024]** S'agissant du solvant, c'est un solvant du lactame par contre la poudre de polyamide est insoluble dans ce solvant. De tels solvants sont cités dans le brevet EP192515. Le solvant est avantageusement une coupe d'hydrocarbures paraffiniques dont la plage d'ébullition se trouve entre 140 et 170°C .

10 **[0025]** S'agissant du catalyseur, c'est une base suffisamment forte pour créer un lactamate. A titre d'exemple de catalyseur, on peut citer le sodium, le potassium, les hydrures et les hydroxydes de métaux alcalins, les alcoolates de métaux alcalins tels que le méthylate ou l'éthylate de sodium.

15 **[0026]** S'agissant de l'activateur, on désigne ainsi tout produit capable de provoquer et/ou accélérer la polymérisation. On peut citer à titre d'exemple les lactames-N-carboxyanilides, les isocyanates, les carbodi-imides, les cyanimides, les acyl-lactames, les triazines, les urées, les imides-N-sustitutées, les esters. L'activateur peut être formé in situ, par exemple un acyl-lactame est obtenu en ajoutant un isocyanate d'alkyle dans le lactame.

[0027] Le rapport du catalyseur sur l'activateur, en moles, peut être compris entre 0,2 et 2 et de préférence entre 0,8 et 1,2. La proportion de catalyseur dans le lactame peut être comprise entre 0,1 et 5 moles, de préférence entre 0,3 et 1,5 pour 100 moles de lactame.

20 **[0028]** S'agissant de la charge organique ou minérale finement divisée, sa taille peut être comprise entre 0,01 µm et 30µm et de préférence entre 0,01 et 10µm. Cette charge peut être ajoutée dans le réacteur après l'introduction du solvant. Cette charge peut par exemple être de la silice. La proportion de cette charge est avantageusement comprise entre 0,35 et 0,9 g pour 1000 g de lauryllactame. Plus la proportion de la charge organique ou minérale est faible plus la taille de la poudre de polyamide 12 sera élevée.

25 **[0029]** S'agissant de l'amide, on effectue la copolymérisation en présence, d'une façon générale, d'amides de formule R1-NH-CO-R2 dans laquelle R1 peut être remplacé par un radical R3-CO-NH- ou R3-O- et dans laquelle R1, R2, R3 désignent un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle et en particulier d'une N,N'- alkylène bis amide tel que l'éthylène bis stéaramide (EBS) ou l'éthylène bis oléamide (EBO) décrites dans EP 192 515.

30 **[0030]** S'agissant plus particulièrement des amides de formule R1-NH-CO-R2 et des radicaux R1, R2, R3 des exemples de radicaux aryles peuvent être le phényle, le para-tolyle, l'alpha-naphtyle. Des exemples d' alkyles peuvent être de radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, et n-butyle, et un exemple d'un radical cycloalkyle est le cyclohexyle. Les amides préférés sont ceux dans lesquels R1 et R2 identiques ou différents est le phényle ou un alkyle ayant au plus 5 atomes de carbone, R1 pouvant être remplacé par R3-O- et R3 étant un alkyle ayant au plus 5 atomes de carbone. On peut citer par exemple l'acétanilide, le benzanilide, le N-méthyl-acetamide, le N-éthyl-acetamide, le N-méthylformamide et le (4-éthoxy-phényl)acétamide. D'autres amides préférés sont les alkylènes bis amides tels que l'éthylène bis stéaramide (EBS) et l'éthylène bis oléamide (EBO). On ne sortirait pas du cadre de l'invention en effectuant la polymérisation en présence de deux ou plusieurs amides. Plus la proportion d'amide est faible plus la masse molaire de la poudre est élevée. Plus la masse molaire de la poudre est élevée, meilleures sont les propriétés mécaniques des objets fabriqués avec ces poudres et en particulier meilleur est l'allongement à la rupture.

40 **[0031]** Le procédé décrit plus haut est avantageusement réalisé en continu (batch) : on introduit le solvant puis simultanément ou successivement le lactame, l'amide, la charge divisée, le catalyseur et l'activateur. Il est recommandé d'introduire d'abord le solvant et le lactame (ou le lactame en solution dans le solvant) puis d'éliminer toute trace d'eau et quand le milieu est parfaitement sec d'introduire le catalyseur. On peut éliminer les traces d'eau par distillation azéotropique. On ajoute ensuite l'activateur. La charge divisée peut être introduite, par exemple, après l'introduction du lactame. L'amide peut être introduit, par exemple, après l'introduction du lactame. On opère à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 20°C et la température d'ébullition du solvant. Il est recommandé que le solvant soit en état de sursaturation de lactame, c'est à dire qu'il est recommandé d'opérer à une température inférieure à la température de cristallisation du lactame dans le solvant. Au-dessus de cette température le lactame est soluble, en dessous il apparaît des germes de lactame : c'est ce qui permet d'augmenter la température de fusion de la poudre de polyamide 12. La détermination de cette température de sursaturation se fait selon les techniques habituelles. La sursaturation du solvant en lactame est aussi décrite dans le brevet EP 303530. La durée de la réaction est fonction de la température et diminue quand la température augmente. Elle est habituellement comprise entre 1h et 12h. La réaction est totale, tout le lactame est consommé. A l'issue de la réaction, on sépare le solvant et la poudre par filtration ou essorage puis la poudre est séchée.

50 **[0032]** Selon une forme avantageuse de l'invention on introduit d'abord le solvant et le lactame séparément ou simultanément puis après l'élimination de l'eau éventuelle on introduit le catalyseur. Ensuite on introduit l'activateur soit en continu soit par paquets. Bien que des étapes du procédé soient continues on le qualifie de "discontinu" parce qu'il se décompose en cycles commençant avec l'introduction du solvant dans le réacteur et se terminant avec la séparation de la poudre de PA et du solvant.

5 [0033] Dans les **exemples 1, 2, 4 et 5** ci-dessous qui ont pour but d'illustrer l'invention sans toutefois la limiter, les essais ont été réalisés dans un réacteur d'une capacité de 5 litres, muni d'un agitateur à pales, d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'huile de chauffage, d'un système de vidange par le fond et d'un sas d'introduction des réactifs balayé à l'azote sec. Un dispositif de distillation azéotropique sous vide permet d'éliminer toute trace d'eau du milieu réactionnel. L' **ex 3 de EP-192515** constitue un comparatif.

Exemple 1 :

10 [0034] On introduit dans le réacteur maintenu sous azote 2800 ml de solvant, puis successivement 899g de lauryl-lactame sec, 14,4g d'EBS et 0,72g de silice finement divisée et déshydratée. Après avoir mis en route l'agitation à 300t/min, on chauffe progressivement jusqu'à 110°C, puis on distille sous vide 290ml de solvant afin d'entraîner par azéotropie toute trace d'eau qui pourrait être présente.

15 [0035] Après retour à la pression atmosphérique, on introduit alors rapidement sous azote le catalyseur anionique, 1,44g d'hydrure de sodium à 60% de pureté dans de l'huile, et on augmente l'agitation à 350t/min, sous azote à 110°C pendant 30 minutes.

[0036] Ensuite, on ramène la température à 100°C et grâce à une petite pompe doseuse, on réalise une injection continue dans le milieu réactionnel de l'activateur choisi, à savoir l'isocyanate de stéaryle, selon le programme suivant :

- 10,7g d'isocyanate pendant 60 minutes ;
- 20 - 17,7g d'isocyanate pendant 132 minutes ;

[0037] Parallèlement la température est maintenue à 100°C pendant les 60 premières minutes, puis est montée à 120°C en 30 minutes et maintenue à 120°C pendant encore 2 heures après la fin d'introduction de l'isocyanate.

25 [0038] La polymérisation est alors terminée. Après refroidissement à 80°C, décantation et séchage, la poudre de polyamide 12 obtenue présente les caractéristiques suivantes:

- visco inhérente: 0,99 ;
- granulométrie comprise entre 14 et 40µm avec le diamètre moyen des particules étant 24µm sans agglomérats ;
- 30 et le réacteur est presque propre.

Exemple 2 :

35 [0039] On introduit dans le réacteur maintenu sous azote 2800 ml de solvant, puis successivement 899g de lauryl-lactame sec, 7,2g d'EBS et 0,36g de silice finement divisée et déshydratée. Après avoir mis en route l'agitation à 300t/min, on chauffe progressivement jusqu'à 110°C, puis on distille sous vide 290ml de solvant afin d'entraîner par azéotropie toute trace d'eau qui pourrait être présente.

40 [0040] Après retour à la pression atmosphérique, on introduit alors rapidement sous azote le catalyseur anionique, 1,44g d'hydrure de sodium à 60% de pureté dans de l'huile, et on augmente l'agitation à 350t/min, sous azote à 110°C pendant 30 minutes.

[0041] Ensuite, on ramène la température à 100,2°C et grâce à une petite pompe doseuse, on réalise une injection continue dans le milieu réactionnel de l'activateur choisi, à savoir l'isocyanate de stéaryle, selon le programme suivant :

- 10,7g d'isocyanate pendant 60 minutes ;
- 45 - 17,7g d'isocyanate pendant 132 minutes ;

[0042] Parallèlement la température est maintenue à 100,2°C pendant les 60 premières minutes, puis est montée à 120°C en 30 minutes et maintenue à 120°C pendant encore 2 heures après la fin d'introduction de l'isocyanate.

50 [0043] La polymérisation est alors terminée. Après refroidissement à 80°C, décantation et séchage, la poudre de polyamide 12 obtenue présente les caractéristiques suivantes:

- visco inhérente: 1,12 ;
- granulométrie comprise entre 3,5 et 170µm avec la diamètre moyen des particules étant 51µm sans agglomérats ;

55 et le réacteur est presque propre.

Exemple 4:

[0044] On introduit dans le réacteur maintenu sous azote 2800 ml de solvant, puis successivement 899g de lauryl-lactame sec, 4,95g d'EBS et 0,36g de silice finement divisée et déshydratée. Après avoir mis en route l'agitation à 300t/min, on chauffe progressivement jusqu'à 110°C, puis on distille sous vide , 290ml de solvant afin d'entraîner par azéotropie toute trace d'eau qui pourrait être présente.

[0045] Après retour à la pression atmosphérique, on introduit alors rapidement sous azote le catalyseur anionique, 1,79g d'hydrure de sodium à 60% de pureté dans de l'huile, et on augmente l'agitation à 400t/min, sous azote à 110°C pendant 30 minutes. Ensuite, on ramène la température à 100,5°C et grâce à une petite pompe doseuse, on réalise une injection continue dans le milieu réactionnel de l'activateur choisi, à savoir l'isocyanate de stéaryle, selon le programme suivant :

- 3,6g d'isocyanate pendant 60 minutes
- 5,9g d'isocyanate pendant 132 minutes

[0046] Parallèlement la température est maintenue à 100,5°C pendant les 60 premières minutes, puis montée à 120°C en 30 minutes et maintenue à 120°C pendant encore 2 heures après la fin d'introduction de l'isocyanate.

[0047] La polymérisation est alors terminée. Après refroidissement à 80°C, décantation et séchage, la poudre de polyamide 12 obtenue présente les caractéristiques suivantes:

- visco inhérente: 1,48 ;
- granulométrie comprise entre 15 et 120µm avec la diamètre moyen des particules étant 30µm sans agglomérats ;

et le réacteur est presque propre.

Exemple 5:

[0048] On introduit dans le réacteur maintenu sous azote 2800 ml de solvant, puis successivement 899g de lauryl-lactame sec, 9,0g d'EBS et 0,36g de silice finement divisée et déshydratée. Après avoir mis en route l'agitation à 300t/min, on chauffe progressivement jusqu'à 110°C, puis on distille sous vide de 50 mbar, 290ml de solvant afin d'entraîner par azéotropie toute trace d'eau qui pourrait être présente.

[0049] Après retour à la pression atmosphérique, on introduit alors rapidement sous azote le catalyseur anionique, 1,44g d'hydrure de sodium à 60% de pureté dans de l'huile, et on augmente l'agitation à 400t/min, sous azote à 110°C pendant 30 minutes. Ensuite, on ramène la température à 100,4°C et grâce à une petite pompe doseuse, on réalise une injection continue dans le milieu réactionnel de l'activateur choisi, à savoir l'isocyanate de stéaryle, selon le programme suivant :

- 10,7g d'isocyanate pendant 60 minutes ;
- 17,7g d'isocyanate pendant 132 minutes ;

[0050] Parallèlement la température est maintenue à 100,4°C pendant les 60 premières minutes, puis montée à 120°C en 30 minutes et maintenue à 120°C pendant encore 2 heures après la fin d'introduction de l'isocyanate.

[0051] La polymérisation est alors terminée. Après refroidissement à 80°C, décantation et séchage, la poudre de polyamide 12 obtenue présente les caractéristiques suivantes:

- visco inhérente: 1,10 ;
- granulométrie comprise entre 15 et 120µm avec la diamètre moyen des particules étant 40µm sans agglomérats ;

et le réacteur est presque propre.

[0052] Les résultats sont rassemblés dans les Tableaux 1 à 3 suivants.

EP 1 571 173 A1

Tableau 1

Poudres	Température de fusion Tf 1 ^{ere} chauffe (°C)	Enthalpie de fusion 1 ^{ere} chauffe (J/g)	Température de cristallisation Tc (°C)	Masse Moléculaire $\overline{M_w}$ (g/mol)	Taille Moyenne des particules de poudre (μm)
ex 3 de EP 192515	177 +/- 1	110	#	26000	30
Exemple 5	184 +/- 1	117	135 +/- 1	25500	40
Exemple 4	183 +/- 1	112	135 +/- 1	47500	55
Exemple 1	183 +/- 1	109	135 +/- 1	23000	24
Exemple 2	184 +/- 1	118	135 +/- 1	30500	51

15

Tableau 2

	ex 3 de EP 192515	poudre Exemple 4
Contrainte rupture ou contrainte maxi sur pièce	43-44 MPa	40 MPa
Allongement rupture	8%	30%

20

[0053] Les propriétés mécaniques ont été mesurées suivant la norme ISO 527-2, à une vitesse de traction de 50 mm/min.

25

Tableau 3

Poudres	Masse moléculaire $\overline{M_w}$ (g/mol)	Masse moléculaire $\overline{M_w}$ après 8h à 150°C (g/mol)
Polyamide 12 (obtenu par polycondensation)	32780	45750
ex 3 de EP-192515	25150	22550
Exemple 1	23000	21500

30

[0054] Les masses moléculaires moyennes $\overline{M_w}$ ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique. L'analyse a été effectuée dans l'alcool benzylque à 130°C. Les Masses moléculaires moyennes $\overline{M_w}$ sont exprimées en équivalent Polyamide 12.

40

Revendications

1. Procédé de préparation de poudre de polyamide 12 par polymérisation anionique de lauryllactame en solution dans un solvant dudit lactame, la poudre de polyamide 12 étant insoluble dans ce solvant, ladite polymérisation se faisant :
 - en présence d'un catalyseur et d'un activateur ;
 - en présence d'une charge organique ou minérale finement divisée, la proportion de cette charge étant inférieure ou égale à 1,5 g pour 1000 g de lauryllactame ; et
 - en présence d'un amide de formule R1-NH-CO-R2 dans laquelle R1 peut être remplacé par un radical R3-CO-NH- ou R3-O- et dans laquelle R1, R2 et R3 désignent un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle, la proportion de ce composé étant comprise entre 0,001 mol et 0,030 mol pour 1000 g de lauryllactame.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la charge organique ou minérale finement divisée est la silice.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la proportion de la charge organique ou minérale finement divisée est comprise entre 0,05 et 1,5 g pour 1000 g de lauryllactame.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel la proportion de la charge organique ou minérale finement divisée est comprise entre 0,2 et 1,5 g pour 1000 g de lauryllactame.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la proportion de la charge organique ou minérale finement divisée est comprise entre 0,35 et 1,3g pour 1000 g de lauryllactame.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la proportion de la charge organique ou minérale finement divisée est comprise entre 0,35 et 0,9 g pour 1000 g de lauryllactame.
10. 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'amide est choisi parmi l'éthylène bis stéaramide (EBS) et l'éthylène bis oléamide (EBO).
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel la proportion d'amide est comprise entre 0,002 mol et 0,022 mol pour 1000 g de lauryllactame.
15. 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel la proportion d'amide est comprise entre 0,005 mol et 0,020 mol pour 1000 g de lauryllactame.
10. 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la polymérisation est initiée à une température à laquelle le solvant est en état de sursaturation en lactame.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** ladite polymérisation est réalisée en présence de pigments de coloration, de TiO₂, de fibre de verre, de fibre de carbone, de nano-charge, de nano-argile, de nano-tube de carbone, de pigments pour l'absorption infra rouge, de noir de carbone, de charge minérale ou d'additif anti-feu.
12. Procédé de fabrication d'objets en polyamide 12 par agglomération de poudres par fusion provoquée par un rayonnement, les poudres ayant été obtenues selon le procédé de l'une quelconque des revendications précédentes.
30. 13. Utilisation de poudre de PA 12 obtenue par le procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 11 pour fabriquer des objets.

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 05 29 0448

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
D,A	EP 0 192 515 A (ATOCHEM) 27 août 1986 (1986-08-27) * le document en entier *	1	C08G69/14 C08G69/16 C08K3/36 C08K5/20 C08J3/14 B29C67/00
A	EP 0 303 530 A (ATOCHEM ELF SA) 15 février 1989 (1989-02-15) * le document en entier *	1	
A	EP 0 911 142 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 28 avril 1999 (1999-04-28) * le document en entier *	1	
D,A	& US 6 245 281 B1 (SCHOLTEN HEINZ ET AL) 12 juin 2001 (2001-06-12) -----		
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)			
C08G C08K C08J B29C			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
3	Lieu de la recherche La Haye	Date d'achèvement de la recherche 15 juin 2005	Examinateur Leroy, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 05 29 0448

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

15-06-2005

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0192515	A	27-08-1986	FR 2576602 A1 AT 42564 T CA 1264498 A1 DE 3663032 D1 DK 43386 A EP 0192515 A1 JP 1922794 C JP 6047618 B JP 61181826 A US 4694063 A	01-08-1986 15-05-1989 16-01-1990 01-06-1989 31-07-1986 27-08-1986 07-04-1995 22-06-1994 14-08-1986 15-09-1987
EP 0303530	A	15-02-1989	FR 2619385 A1 AT 129262 T AU 613388 B2 AU 2058988 A CA 1337451 C DE 3854592 D1 DE 3854592 T2 DK 445888 A EP 0303530 A1 ES 2013654 A6 GR 88100521 A ,B JP 1230630 A JP 3065320 B2 KR 128284 B1 PT 88237 A ,B US 4831061 A US 4927860 A	17-02-1989 15-11-1995 01-08-1991 16-02-1989 24-10-1995 23-11-1995 23-05-1996 30-03-1989 15-02-1989 16-05-1990 25-05-1989 14-09-1989 17-07-2000 03-04-1998 30-06-1989 16-05-1989 22-05-1990
EP 0911142	A	28-04-1999	DE 19747309 A1 CA 2251405 A1 EP 0911142 A1 JP 3634969 B2 JP 11216779 A US 6245281 B1	29-04-1999 27-04-1999 28-04-1999 30-03-2005 10-08-1999 12-06-2001
US 6245281	B1	12-06-2001	DE 19747309 A1 CA 2251405 A1 EP 0911142 A1 JP 3634969 B2 JP 11216779 A	29-04-1999 27-04-1999 28-04-1999 30-03-2005 10-08-1999

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82